

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年10 月21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090010 A1(51) 国際特許分類:
C08L 75/16, C08F 290/06

C08G 18/67,

(74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004986

(22) 国際出願日: 2004 年4 月7 日 (07.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-105981 2003 年4 月10 日 (10.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP). NOK 株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 哲也 (WATANABE, Tetsuya) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 千葉 孝 (CHIBA, Takashi) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 山田 周三 (YAMADA, Shuzo) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK 株式会社内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF UV-CURABLE LIQUID POLYURETHANE RESIN

(54) 発明の名称: UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法

(57) Abstract: A UV-curable liquid polyurethane resin which preferably has a viscosity (25°C) of 150,000 to 1,000,000mPa·s is produced by reacting (A) a polycarbonate diol and (B) a trifunctional alcohol with (C) a diisocyanate in the presence of (D) a (meth)acrylate represented by the general formula: $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_p\text{R}'$ or $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_q\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ and (E) an alkylene glycol di(meth)acrylate wherein the alkylene group is substituted with lower alkyl to form a (meth)acrylate solution of a urethane oligomer, and adding (F) a hydroxyl-containing (meth)acrylate to the solution to conduct (meth)acrylation of the urethane oligomer at the ends. In the above process, (G) a photopolymerization initiator and (H) a hindered phenol antioxidant having a molecular weight of 500 to 2000 are added before or after the (meth)acrylation. The obtained UV-curable liquid polyurethane resin permits efficient production of profile gaskets for HDD having high sealing performance by an automatic coating robot.

(57) 要約: (A)ポリカーボネートジオール、(B)3官能性アルコールおよび(C)ジイソシアネートを、(D)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_p\text{R}'$ または一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_q\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ で表わされる(メタ)アクリレート化合物および(E)アルキレン基が低級アルキル基で置換されたアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物の存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F)水酸基含有(メタ)アクリレートを添加してウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行い、好ましくは粘度(25°C)が150,000~1,000,000mPa·sのUV硬化型液状ポリウレタン樹脂を製造する。この際、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の前または後には、(G)光重合開始剤および(H)分子量500~2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤が添加されて、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂を形成させる。このUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、高シール性に富む断面形状のHDD用ガスケット等を自動塗布ロボットで効率良く製造することを可能とする。

明 細 書

UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法

5 技術分野

本発明は、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法に関する。さらに詳しくは、自動ロボットに適用可能であり、HDD用ガスケットの成形材料等として好適に使用し得るUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法に関する。

10 背景技術

- (A) 重量平均分子量 M_w 7,000～40,000のウレタンアクリレートオリゴマー、(B) 末端置換ポリエーテルまたはポリエーテルポリエステルのモノアクリレートおよび(C) 光重合開始剤よりなり、25℃での粘度が4,000～100,000センチポアズであるガスケット用組成物が提案されており(W096/10594公報)、このガスケット用組成物は、自動塗布ロボットで塗布した後紫外線照射することで、発生ガス成分が少なく、精密機器向けのガスケットが簡便に加工できるとされているが、このような組成物粘度では高シール性が要求されるガスケット形状を簡便に加工することが難しい。すなわち、液粘度が低いため、シール性能を十分に発揮できるガスケットの断面高さを得ることができない。
- 20 そこで、無機充填剤の添加により高チキソトロピー性を付与した光硬化型液状材料を使用することで、高シール性に富む断面山形状のHDD用ガスケットを、自動塗布ロボットで効率良く製造する方法も提案されているが(特開2001-225392号公報、特開2003-105320号公報)、これらの方法では親水性の高い無機充填剤が存在することになるため、高湿度バリア性が求められる
- 25 昨今のHDD用ガスケットの製造には不向きであるといえる。

発明の開示

本発明の目的は、高シール性に富む断面形状のHDD用ガスケット等を自動塗布ロボットで効率良く製造することが可能なUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法を提供することにある。

- 5 かかる本発明の目的は、(A)分子量500～5000のポリカーボネートジオール、(B)3官能性アルコールおよび(C)ジイソシアネート化合物を、(D)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_p\text{R}'$ （ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R' は水素原子、アルコキシ基またはフェノキシ基であり、nは1～12、pは1～5の整数である）または一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_q\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ （ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、
- 10 mは2～12、qは1～14の整数である）で表わされる(メタ)アクリレート化合物および(E)アルキレン基が低級アルキル基で置換されたアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物の存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F)水酸基含有(メタ)アクリレートを添加してウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行い、好ましくは粘度(25℃)が15
- 15 0,000～1,000,000mPa・sのUV硬化型液状ポリウレタン樹脂を製造することによって達成される。この際、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の前または後には、(G)光重合開始剤および(H)分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤が添加されて、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂を形成させる。ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、
- 20 これら両者の併用を妨げない。

UV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造に際しては、上記(A)、(B)および(C)成分を(D)および(E)成分の存在下で反応させてウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液を調製することがまず行われる。

- (A)成分のポリカーボネートジオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-メチルプロパンジオール、ジブ
- 25

- ロピレングリコール、ジエチレングリコール等のジオール類またはこれらのジオール類としゅう酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸との反応生成物と、ジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトルイルカーボネート、フェニルクロロフェニルカーボネート、2-トリル-4-トリルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジエチレンカーボネート、炭酸エチレン等の芳香族系カーボネートまたは脂肪族系カーボネートとを重縮合反応して得られるもの、例えば次の一般式で表わされる化合物



- 10 や、アルキレンカーボネート $(\text{R}' \text{ O})_2\text{CO}$ とアルキレングリコール HOROH とのエステル交換反応で得られるもの、例えば次の一般式で表わされる化合物



- 等の分子中にカーボネート構造を2つ以上有する化合物であって、その分子量が500~5000、好ましくは1000~3000のものが用いられる。これ以下の分子量のものをを用いると、ガスケット材料に適したゴム弾性のものが得られず、一方これ以上の分子量のものをを用いると、十分なゴム強度のものが得られない。

(B)成分の3官能性アルコールとしては、分子量が100~2000、好ましくは122~1000のものが用いられ、例えば一般式



- 20 で表わされるトリメチロールプロパン ($n=0$) またはそのプロペンオキシド付加物が用いられる。また、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加物等の他のアルキレンオキシド付加物を用いることもできる。3官能性アルコールを用いないと、後記比較例1の結果に示されるように、ガスケット加工性(塗出後の液だれ、硬化後の粘着性)や耐圧縮永久歪特性に劣るようになる。

- 25 また、(C)成分のジイソシアネート化合物としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、トリレンジイソシアネート、トリエ

ンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが好んで用いられる。脂肪族ジイソシアネートを用いると、芳香族ジイソシアネートに比べ反応性が低く、未反応成分として残り易いためにジイソシアネート化合物として適当で

5 はない。

これらの(A)、(B)、(C)3成分は、ウレタンオリゴマーを形成させるので、(A)成分100重量部当り(B)成分が約0.5~10重量部、好ましくは約1~8重量部、(C)成分が約20~60重量部、好ましくは約25~50重量部であって、NCO/OH当量比が1.01~2.00、好ましくは1.05~1.12となるような当量比で用いられる。

10 約40~120℃、好ましくは約80~100℃で行われるウレタンオリゴマーの形成反応に際しては、好ましくは(D)成分および(E)成分の共存下での反応が行われる。

(D)成分の(メタ)アクリレート化合物としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチル

15 アクリレートまたはこれらに対応するメタクリレート等が用いられ、好ましくは2-エチルヘキシルアクリレートが用いられる。また、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等も用いられる。これらの(メタ)アクリレート化合物は、ウレタンオリゴマー化反応の溶媒として作用すると共に、硬化物のガラス転移点を下げ、また極性(親水性)を低下させるという働きをなしている。これらの(D)成分は、(A)成分100重量部当り約10~200重量部、好ましくは約20~100重量部の割合で用いられる。

また、(E)成分のアルキレン基が低級アルキル基で置換されたアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物としては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の炭素数4
25 ~12のアルキレングリコールのアルキレン基が炭素数1~5の低級アルキル基でモノまたはジ置換されたアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、例えば2,

2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、好ましくは硬度や吸水性の上昇の少ない2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)ジ(メタ)アクリレート等が用いられる。(E)成分は、オリゴマー化反応の溶媒として作用するばかりではなく、UV照射の際の硬化反応性やUV硬化物の特性をも改良し、これを用いないと後記比較例6の結果に示されるように、引張強さの低下、耐圧縮永久歪特性の低下、硬化後の粘着性などがみられるようになる。これらの(E)成分は、(A)成分100重量部当り約1~20重量部、好ましくは約2~15重量部の割合で用いられる。これに対し、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなエチレンオキサイド系のジ(メタ)アクリレートは、極性が高くなるため、高湿度バリア用途には不向きである。

これらの(D)、(E)各成分は、直接ウレタンオリゴマーの合成反応には関与しないため、ウレタンオリゴマーの合成後に添加することは可能である。しかしながら、ウレタンオリゴマーの合成反応では、重合(高分子量化)に伴う粘度上昇が著しく、反応を均一に進めるための攪拌・混合が困難となってくる。このため、ウレタンオリゴマーの合成反応に関与することなく、かつ最終的に希釈剤として添加する必要のある(D)、(E)各成分をウレタンオリゴマーの合成反応の前に添加しておき、これらの希釈剤溶液中でウレタンオリゴマーの合成反応が行われるという形式がとられている。

このような各成分から得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液には、前記(F)成分が添加され、(F)成分によるウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応が約40~120℃、好ましくは約80~100℃で行われる。

(F)成分の水酸化含有(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の分子量が100~400のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが一般に使用される。水酸化含有(メタ)アクリレートは、その水酸基がウレタンオリ

ゴマーの末端イソシアネート基と反応してウレタンオリゴマーの分子鎖末端をウレタン化すると共に、そこに(メタ)アクリレート基を導入するために用いられ、これをを用いないと後記比較例7の結果に示されるように、UVによる硬化が不十分となる。この水酸化含有(メタ)アクリレートは、生成したウレタンオリゴマー中の末端イソシアネート基に対して、NCO/OH当量比が0.01~0.90となるような割合で用いられる。

(G)成分の光重合開始剤としては、一般に用いられているベンゾインアルキルエーテル系、アセトフェノン系、プロピオフェノン系、アントラキノ系、チオキサントン系等の光重合開始剤、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、 α -アミノアルキルフェノン、ビスアシルホスフィンオキサイド等が、生成したウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当り約0.1~10重量部の割合で用いられる。また、必要に応じて、なるべく少ない量の増感剤を併用することもできる。

また、(H)成分のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-第3ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等の分子量が500~2000のものが用いられ、このような範囲の分子量を有するものであれば、市販品、例えばチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製品イルガノックス1010、イルガノックス1076等をそのまま用いることができる。分子量が500以下のものは、酸化防止剤自体がガス発生成分となり、例えばHDDのような精密機器部品への使用には不向きである。一方、分子量2000以上のものは、液状ポリウレタン樹脂との溶解性に乏しく、十分な酸化防止効果を発揮できない。これらの酸化防止剤は、生成したウレタンアクリレートオリゴマー100重量部に対して約0.1~10重量部、好ましくは約1~5重

量部の割合で用いられる。

- (G)成分の光重合開始剤と(H)成分のヒンダードフェノール系酸化防止剤は、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の前または後に添加することができ、またその一方をこの反応の前に、他方をこの反応の後に添加することもできる。ただし、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応後では非常に高粘度になるため、末端(メタ)アクリレート化反応の前に添加しておくことが好ましい。

- ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の結果得られるUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、粘度(25℃)が150,000~1,000,000mPa・s、好ましくは170,000~800,000mPa・sを有するように調製される。このような粘度への調整は、

- (1)ウレタンオリゴマーと反応性希釈剤である(D)成分(メタ)アクリレート化合物との比を調整する(後記比較例2参照)
- (2)ウレタンオリゴマー自体の分子量を選択する
- (3)ウレタンオリゴマー自体の構造を選択する(後記比較例5参照)
- 15 (4)反応性希釈剤である(D)成分(メタ)アクリレート化合物の構造(種類)を選択する

などの方法によって行われる。これよりも高粘度のものでは吐出性(加工効率)が悪く、一方これよりも低粘度のものでは塗布後の液だれがみられるばかりではなく、所望の断面山形状への成形が困難となる。

- 20 このように高粘度を示す本発明のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、自動塗布ロボット、例えばX-Y-Z軸塗布ロボットを用いて約30~80℃、好ましくは40~80℃の温度で金属板等の基板上に塗布した後、紫外線(UV)照射により硬化反応させ、次いで約100~180℃での高温処理を施すことによって、ガスケットを製造することができる。紫外線源としては、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、
- 25 超高圧水銀灯等が用いられる。紫外線照射条件は、使用される照射装置によっても異なるが、一般には約1000~10000mJ/cm²の照射量、約10秒間乃至約5分間の照

射時間が用いられる。紫外線照射は、不活性ガス雰囲気あるいは空气中雰囲気等の酸素濃度を低下させた雰囲気中で行われる。

発明を実施するための最良の形態

5 次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

- 10 攪拌装置、冷却器および温度計を備えた四口フラスコに、ポリカーボネートジオール(クラレ製品クラレポリオールC-1015N; 平均分子量約1000)100部(重量、以下同じ)、前記一般式で表わされるトリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加物(分子量400)1.3部、2-エチルヘキシルアクリレート93.2部および2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート5.0部を仕込み、80℃迄加熱した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.3部(NCO/OH当量比1.2)を加え、80~100℃で60分間ウレタン化反応を行い、ウレタンオリゴマーのアクリレート溶液を得た。
- 15 このようにして得られたウレタンオリゴマーアクリレート溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート9.7部(生成したウレタンオリゴマー中の末端イソシアネート基に対する当量比NCO/OH 0.5)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.5部およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製品イルガノックス1010)2.5部を加え、80~100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Aを得た。

実施例 2

実施例1において、2-エチルヘキシルアクリレートの代りに、フェノキシエチルアクリレート93.2部を用い、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Bを得た。

25 比較例 1

実施例1において、トリメチロールプロパン誘導体を用いずに、2-エチルヘキ

シルアクリレート量を88.1部に、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート量を4.6部に、また4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート量を26.3部にそれぞれ変更し、ウレタンオリゴマーのアクリレート溶液を得た。

- 5 このようにして得られたウレタンオリゴマーアクリレート溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.2部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.3部およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(イルガノックス1010)2.3部を加え、80~100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Cを得た。

比較例 2

- 10 実施例1において、2-エチルヘキシルアクリレート量を44.3部に、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート量を4.0部にそれぞれ変更し、ウレタンオリゴマーのアクリレート溶液を得た。

- 15 このようにして得られたウレタンオリゴマーアクリレート溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.0部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.0部およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(イルガノックス1010)2.0部を加え、80~100℃で60分間ウレタンオリゴマーの末端アクリレート化反応を実施し、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Dを得た。

比較例 3

- 20 実施例1において、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加せずに、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Eを得た。

比較例 4

実施例1において、低分子量タイプのヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製品イルガノックス1135;分子量約400)が2.5部用いられ、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Fを得た。

- 25 比較例 5

実施例1において、ポリカーボネートジオールの代りに、3-メチル-1,5-ペンタ

ンジオールとアジピン酸とから導かれたポリエステルポリオール(クラレ製品クラレポリオールP-1010; 平均分子量約1000)を同量用い、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Gを得た。

比較例 6

- 5 実際例1において、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレートを用いずに、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Hを得た。

比較例 7

実際例1において、2-ヒドロキシエチルアクリレートを用いずに、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂Iを得た。

- 10 以上の実施例および各比較例で得られたUV硬化型液状ポリウレタン樹脂A～Iをそれぞれガラス製型に流し込み、その後直ちに8000mJ/cm²の照射量で2～3分間紫外線照射し、次いで150℃で7時間高温処理して、硬さ、引張特性、圧縮永久歪、吸水性および発生ガス量評価用のシート(厚さ2mm)を得た。

硬さ、引張特性: JIS K6253, JIS K6251準拠

- 15 圧縮永久歪: JIS K6262準拠

吸水性: 室温の水中に24時間浸漬し、そのときの重量増加率を測定

発生ガス量: 短冊状に切断した試験片約1.5gを動的ヘッドスペース法で、110℃、18時間の条件下で熱抽出し、GC/MSを用いて発生ガス量を測定

- 20 また、UV硬化型液状ポリウレタン樹脂A～Iをそれぞれ、内径1.43mmのノズルを接続した自動塗布ロボットを用い、60℃に加温しながら、吐出圧100kPa、描画速度40mm/秒の条件下で、長方形(70×100mm)アルミニウム板の四辺外周内側に沿って、ガスケット状軌跡を描く線状体を断面山形状となるように塗布した後、直ちに照射量8000mJ/cm²、照射時間15秒間での紫外線照射および150℃、7時間の
- 25 高温処理を順次行い、擬似ガスケットカバーを得た。

この際、加工効率を示す吐出性(○: 良好、×: 悪い)、塗布後の液だれの有

無、硬化後の粘着性(○：タックなし、×：タックあり、××：タック大)および加工硬化されたガスケットの形状(高さ／幅比)を評価した。

得られた結果は、次の表に示される。

表

5	実施例		比較例					
	1	2	1	2	3	4	5	6
〔UV硬化型液状ポリウレタン樹脂〕								
種類	A	B	C	D	E	F	G	H
3官能性アルコール	あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり
10 ジアクリレート	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
酸化防止剤	あり	あり	あり	あり	なし	(あり)	あり	あり
〔材料特性〕								
硬さ	40	48	35	38	38	39	32	33
15 (デュロメーターA、15秒後)								
引張強さ (MPa)	0.65	1.50	0.48	0.73	0.44	0.60	0.53	0.39
破断時伸び率 (%)	200	300	220	270	160	190	220	280
吸水率 (%)	0.30	0.31	0.30	0.32	0.31	0.31	0.52	0.33
加熱発生ガス量	25	23	31	22	116	82	27	22
20 (μg/g)								
圧縮永久歪 (%)	15	30	28	13	16	15	13	31
〔ガスケット加工性〕								
25℃の液粘度	40	55	11	150	40	40	5	40
(×10 ⁴ mPa・s)								
吐出性(加工効率)	○	△	○	×	○	○	○	○

塗出後の液だれ		なし	なし	若干	なし	なし	なし	あり	なし
硬化後の粘着性		○	○	×	○	○	○	○	×
ガスケット形状									
5	高さ (mm)	1.2	1.3	0.9	1.6	1.2	1.2	0.7	1.2
	幅 (mm)	2.0	1.8	2.3	1.8	2.0	2.0	2.4	2.0
	高さ／幅比	0.60	0.72	0.39	0.88	0.60	0.60	0.29	0.60

- なお、末端アクリレート化していない比較例7のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂Iでは、25℃の液粘度が $40 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、吐出性(加工効率)○、塗出後の液だれなし、
- 10 硬化後の粘着性××であったが、UVによる硬化が不十分なため、硬化後の特性値の測定ができなかった。

産業上の利用可能性

- 本発明に係るUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、自動塗布ロボットを用いて高
- 15 温で金属板上等に塗布することにより、断面形状が十分な高さの山形状のものを得ることができ、しかもUV照射ランプを用いた硬化工程における高温環境下でも液だれがなく、塗布直後の高い断面山形状を維持させることが可能であり、結果として高さ／幅比が大きく、高さの高い断面山形状のガスケット、より具体的には金属基板と接する部分の幅が約0.5～3.0mm、金属基板面からの高さが約0.5～2.
- 20 0mmで、高さ／幅比が0.5～2.0程度の断面山形状のガスケット、換言すればシーリング性の高いガスケットを得ることを可能としている。

- また、このような組成を有するUV硬化型液状ポリウレタン樹脂は、反応性希釈剤成分である特定構造のモノ(メタ)アクリレートが持つ適度の極性基の存在により、酸化皮膜を有する金属基板との接着性が高く、金属基板、特にステンレス鋼
- 25 板へのクロメート処理等を必要とはせず、また塗布面への接着剤処理やプライマー処理といった特別の工程を必要とせず、直接金属基板への塗布およびUV照射す

るだけで、強力な接着力を得ることができる。

- さらに、このようにして得られたガスケットは、ポリカーボネート構造のもつ高い分子間凝集力により、低吸水性・高湿度バリア性をも示し、また耐熱性にもすぐれており、特に特定構造の酸化防止剤を添加することで耐熱性はさらに向上
- 5 し、高温処理しても熱分解することなく未反応低分子成分のみの除去が可能となり、こうして得られた低アウトガス性ガスケットはHDD用等の精密機器での使用に適している。

請 求 の 範 囲

1. (A)分子量500～5000のポリカーボネートジオール、(B)3官能性アルコールおよび(C)ジイソシアネート化合物を、(D)一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_p\text{R}'$ （ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R' は水素原子、アルコキシ基またはフェノキシ基であり、nは1～12、pは1～5の整数である）または一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_q\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ （ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、mは2～12、qは1～14の整数である）で表わされる(メタ)アクリレート化合物および(E)アルキレン基が低級アルキル基で置換されたアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物の存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F)水酸基含有(メタ)アクリレートを添加し、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行うことを特徴とするUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
2. (G)光重合開始剤および(H)分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加した後、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応が行われる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
3. ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応が行われた後、(G)光重合開始剤および(H)分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤が添加される請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
4. (G)光重合開始剤および(H)分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤の一方をウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の前に添加し、他方をこの反応の後に添加する請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
5. (B)成分の3官能性アルコールがトリメチロールプロパンまたはそのアルキレンオキシド付加物である請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
6. (B)成分の3官能性アルコールが(A)成分のポリカーボネートジオール100重量

部当り0.5～10重量部の割合で用いられる請求項1または5記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

7. (C)成分のジイソシアネートが芳香族ジイソシアネートである請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

5 8. (C)成分のジイソシアネートが(A)成分のポリカーボネートジオール100重量部当り20～60重量部の割合で、かつNCO/OH当量比が1.01～2.00となる割合で用いられる請求項1または7記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

9. (D)成分の(メタ)アクリレート化合物が(A)成分のポリカーボネートジオール100重量部当り10～200重量部の割合で用いられる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

10 10. (E)成分が2,2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートである請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

11. (E)成分の低級アルキル基置換アルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物が(A)成分のポリカーボネートジオール100重量部当り1～20重量部の割合で用いられる請求項1または10記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

12. (F)成分の水酸基含有(メタ)アクリレートが生成したウレタンオリゴマー中の末端イソシアネート基に対して、NCO/OH当量比が0.01～0.90となる割合で用いられる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

20 13. (G)成分の光重合開始剤が生成したウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当り0.1～10重量部の割合で用いられる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

14. (H)成分のヒンダードフェノール系酸化防止剤が生成したウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当り0.1～10重量部の割合で用いられる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

25 15. 請求項1記載の方法で得られた、粘度(25℃)が150,000～1,000,000mPa・s

のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

16. ガasket成形材料として用いられる請求項15記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

17. HDD用ガasket成形材料として用いられる請求項16記載のUV硬化型液

5 状ポリウレタン樹脂。

18. 自動塗布ロボットに適用可能な請求項15、16または17記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

19. 請求項15のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂を30～80℃の温度で基板上に塗布し、紫外線照射して硬化反応させ、次いで100～180℃で高温処理を施すこと

10 を特徴とするガasketの製造法。

補正書の請求の範囲

[2004年8月19日(19.08.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1
及び13-14は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

1. (補正後) (A) 分子量500～5000のポリカーボネートジオール、(B) 3官能性アルコールおよび(C) ジイソシアネート化合物を、(D) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_p\text{R}'$
5 (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R' は水素原子、アルコキシシル基またはフェノキシ基であり、nは1～12、pは1～5の整数である) または一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCO}(\text{OC}_m\text{H}_{2m})_q\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、mは2～12、qは1～14の整数である) で表わされる(メタ)アクリレート化合物および(E) アルキレン基が炭素数1～5の低級アルキル基で置換されたアルキレングリコールのジ
10 (メタ)アクリレート化合物の存在下で反応させて得られたウレタンオリゴマーの(メタ)アクリレート溶液に、(F) 水酸基含有(メタ)アクリレートを添加し、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応を行うことを特徴とするUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
2. (G) 光重合開始剤および(H) 分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化
15 防止剤を添加した後、ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応が行われる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
3. ウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応が行われた後、(G) 光
重合開始剤および(H) 分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤が添
加される請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
- 20 4. (G) 光重合開始剤および(H) 分子量500～2000のヒンダードフェノール系酸化防止剤の一方をウレタンオリゴマーの末端(メタ)アクリレート化反応の前に添加し、他方をこの反応の後に添加する請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
5. (B) 成分の3官能性アルコールがトリメチロールプロパンまたはそのアルキレ
25 ンオキシド付加物である請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。
6. (B) 成分の3官能性アルコールが(A) 成分のポリカーボネートジオール100重量

部当り0.5～10重量部の割合で用いられる請求項1または5記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

7. (C)成分のジイソシアネートが芳香族ジイソシアネートである請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

- 5 8. (C)成分のジイソシアネートが(A)成分のポリカーボネートジオール100重量部当り20～60重量部の割合で、かつNCO/OH当量比が1.01～2.00となる割合で用いられる請求項1または7記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

9. (D)成分の(メタ)アクリレート化合物が(A)成分のポリカーボネートジオール100重量部当り10～200重量部の割合で用いられる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

- 10 10. (E)成分が2,2-ジ低級アルキル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートである請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

11. (E)成分の低級アルキル基置換アルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート化合物が(A)成分のポリカーボネートジオール100重量部当り1～20重量部の割合で用いられる請求項1または10記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

- 15 12. (F)成分の水酸基含有(メタ)アクリレートが生成したウレタンオリゴマー中の末端イソシアネート基に対して、NCO/OH当量比が0.01～0.90となる割合で用いられる請求項1記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

13. (補正後) (G)成分の光重合開始剤が生成したウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当り0.1～10重量部の割合で用いられる請求項2記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

14. (補正後) (H)成分のヒンダードフェノール系酸化防止剤が生成したウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当り0.1～10重量部の割合で用いられる請求項2記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法。

15. 請求項1記載の方法で得られた、粘度(25℃)が150,000～1,000,000mPa・s

のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

16. ガasket成形材料として用いられる請求項15記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

17. HDD用ガasket成形材料として用いられる請求項16記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

18. 自動塗布ロボットに適用可能な請求項15、16または17記載のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂。

19. 請求項15のUV硬化型液状ポリウレタン樹脂を30～80℃の温度で基板上に塗布し、紫外線照射して硬化反応させ、次いで100～180℃で高温処理を施すことを特徴とするガasketの製造法。

条約 19 条に基づく説明書

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項の (E) 成分の低級アルキル基の炭素数を 1~5 に限定した。これに伴ない、請求の範囲第 10 項も同第 1 項を引用しているので、このような低級アルキル基の限定を受けることとなる。

請求の範囲第 13 項および 14 項について、請求項 2 記載の UV 硬化型液状ポリウレタン樹脂の製造法とすべきところを請求項 1 と記載していたため、補正を行った。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/67, C08L75/16, C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16, C08F290/00-290/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-165418 A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 July, 1988 (08.07.88), Full text (Family: none)	1-19
Y	JP 6-145276 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0025], [0027], [0031], [0032] (Family: none)	1-19
Y	JP 8-92342 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 April, 1996 (09.04.96), Claim 1; Par. No. [0048] (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004986

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-41147 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Nippon Tokushu Coating Kabushiki Kaisha), 13 February, 1996 (13.02.96), Claim 1; Par. No. [0032] (Family: none)	1-19
Y	WO 96/10594 A1 (Zeon Rize Co., Ltd., Nippon Zeon Co., Ltd., Sun Arrow Co., Ltd.), 11 April, 1996 (11.04.96), Full text & US 5945463 A & KR 97706322 A & CN 1166840 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl ⁷ C08G 18/67, C08L 75/16, C08F290/06			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl ⁷ C08G 18/00- 18/87, C08L 75/00- 75/16, C08F290/00-290/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 63-165418 A (東亜合成化学工業株式会社) 1988. 07. 08 全文 (ファミリーなし)	1-19	
Y	JP 6-145276 A (東亜合成化学工業株式会社) 1994. 05. 24 請求項1, [0017], [0025], [0027], [0031], [0032] (ファミリーなし)	1-19	
Y	JP 8-92342 A (日本合成ゴム株式会社) 1996. 04. 09 請求項1, [0048] (ファミリーなし)	1-19	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 08. 06. 2004		国際調査報告の発送日 29. 6. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-41147 A (日本合成ゴム株式会社, 日本特殊コーティング株式会社) 1996. 02. 13 請求項1, [0032] (ファミリーなし)	1-19
Y	WO 96/10594 A1 (セオンライズ株式会社, 日本セオン株式会社, サアロー株 式会社) 1996. 04. 11 全文 & US 5945463 A & KR 97706322 A & CN 1166840 A	1-19